Über einige Condensationsprodukte

aus

ortho-Diaminen und aromatischen ortho-Aldehydosäuren.

Von

Dr. Thorwald Heiberg.

Uber einige Condensationsprodukte

aus

ortho-Diaminen und aromatischen ortho-Aldehydosäuren.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Thorwald Heiberg

aus Christiania.

ACAD
LUGD.BAT
BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei.

1898

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0061

Die vorliegende Arbeit wurde im I. chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz im Laufe des Jahres 1897 auf Veranlassung des Vorstehers des genannten Laboratoriums, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki, ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki, für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine bereitwillige Unterstützung, sowie für das mir während meiner Studienzeit stets bewiesene Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Auch dem Assistenten Herrn Dr. Hugo Simonis spreche ich hiermit meinen besten Dank für seine liebenswürdigen Bemühungen aus.

EINLEITUNG.

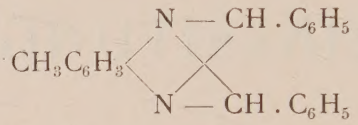
Unter den zahlreichen Reaktionen, durch welche sich die o-Diamine vor den m- und p-Diaminen auszeichnen, befindet sich eine, deren Verlauf aufzuklären nicht ganz leicht war: die Einwirkung der Aldehyde auf die freien o-Diamine oder deren salzsaure Salze.

Die Untersuchung dieser Reaktion wurde im Jahre 1877 von Ladenburg[1] begonnen in der Absicht, Reaktionen zu finden, welche für o-Verbindungen besonders charakteristisch sein sollten.

Er stellte fest, dass sowohl die o-, wie auch die m- und p-Diamine mit Aldehyden Reaktionsprodukte von der gleichen Zusammensetzung liefern, fand aber auch, dass die Derivate der m- und p-Diamine ein von den o-Verbindungen verschiedenes Verhalten aufwiesen, indem jene durch verdünnte Säuren leicht in ihre Componenten gespalten wurden und nicht, wie die o-Verbindungen, ausgeprägt basischen Charakter besassen.

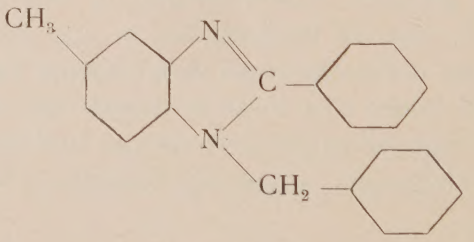
[1] Ber. d. D. chem. Ges. X, 1126; XI, 590, 600, 1648. Vergl. H. Schiff, Ann. d. Chem. u. Pharm. **140**, 79.

Ladenburg stellte deshalb für die Derivate der o-Diamine die folgende Formel auf :



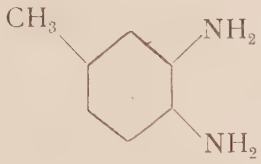
Die kreuzweise Bindung wäre dann für o-Verbindungen charakteristisch. Eine weitere Begründung der Formel wurde durch den genannten Forscher jedoch nicht erbracht. Er nannte die Verbindung der obigen Formel Tolubenzaldehydin und die ganze Klasse dieser Basen « Aldehydine ».

Einige Jahre später stellte Hinsberg [1] eine andere Formel für das Tolubenzaldehydin von Ladenburg auf. Es gelang ihm nämlich der Nachweis, dass das Tolubenzaldehydin identisch war mit dem aus Anhydrobenzoyldiamidotoluol und Benzylchlorid erhaltenen Benzylbenzenyldiamidotoluol. Diese Verbindung besass die Constitution eines substituierten Amidins gemäss der Formel :

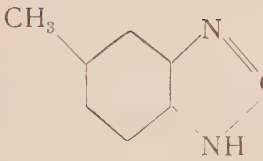


[1] Ber. d. D. chem. Ges. XIX, 2026 ; XX, 1586.

Man konnte vermuten, dass die Bildung dieser Verbindung im Sinne folgender Gleichungen verlaufen sei :

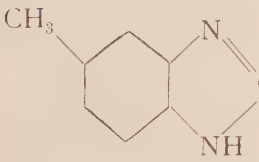
I. 

$+ OCHC_6H_5 =$

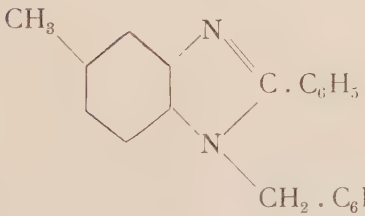


$C.C_6H_5 + H_2O + H_2$.

II. $C_6H_5CHO + H_2 = C_6H_5CH_2OH.$

III. 

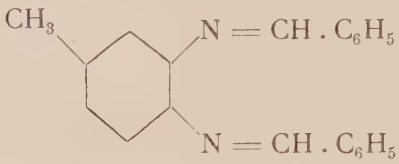
$C.C_6H_5 + HOCH_2C_6H_5 =$



$+ H_2O$.

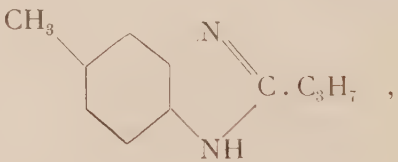
Dann war jedoch zu vermuten, dass fertiges Methylphenylbenzimidazol mit Benzylalkohol entsprechend der dritten Gleichung reagieren würde.

Es ist Hinsberg jedoch nicht gelungen, eine derartige direkte Einwirkung festzustellen, und er hält es deshalb für wahrscheinlich, dass sich zunächst ein Körper von der Formel



bilde, welcher sich dann unter Wanderung eines Wasserstoffatoms in Methylphenylbenzimidazol der obigen Formel umlagere.

Hervorzuheben ist indessen, dass Hinsberg bei der Einwirkung von Isobutylaldehyd auf Toluylendiamin einen etwas abweichenden Reaktionsverlauf beobachtet hat, indem sich hier das nicht butylierte Methylpropylbenzimidazol,



bildet, dessen Entstehung Hinsberg analog der Gleichung I erklärt.

Im Gegensatz zu den Aldehydderivaten der m- und p-Diamine sind die Aldehydine Basen. Ihre Chlorhydrate bilden sich aus den Chlorhydraten der

o-Diamine bei der Einwirkung von Aldehyden unter Abspaltung von Salzsäure nach der Gleichung :

$$C_7H_6(NH_2HCl)_2 + 2\,OCHC_6H_5 =$$

$$C_7H_6 \begin{matrix} N \\ \\ N \end{matrix} \!\!\begin{matrix} \diagdown C\,.\,C_6H_5 \\ \\ \diagdown CH_2C_6H_5 \end{matrix} + HCl + 2\,H_2O + HCl\ .$$

Man kann daher die Chlorhydrate der o-Diamine von denjenigen der m- und p-Diamine dadurch unterscheiden, dass sie — mit einigen Tropfen Benzaldehyd übergossen und einige Minuten auf 110-120° erwärmt — deutlich Salzsäure entwickeln [1].

Nachdem so die Reaktion zwischen den Aldehyden und o-Diaminen aufgeklärt war, schien es erwünscht, auch einige substituierte Aldehyde auf ihr Verhalten gegen jene Basen zu prüfen, namentlich solche, in denen der Substituent in ortho-Stellung zur Aldehydgruppe sich befindet, weil in letzterem Falle eine anders verlaufende « Orthocondensation » möglich schien.

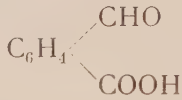
Zunächst wurden von Bistrzycki [2] und dann von Bistrzycki und Cybulski [3] die o-Aldehydosäuren in dieser Richtung untersucht — diese so überaus reaktionsfähige Körperklasse, deren ein-

[1] Ladenburg, Ber. d. D. chem. Ges. XI, 600; vergl. Lellmann, Liebig's Ann. **228**, 249, 253.

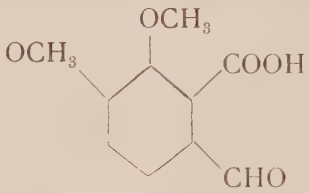
[2] Ber. d. D. chem. Ges. XXI, 2523; XXIII, 1042; XXIV, 627.

[3] Ber. d. D. chem. Ges. XXV, 1984.

fachster Vertreter die Phtalaldehydsäure (o-Aldehydobenzoesäure),

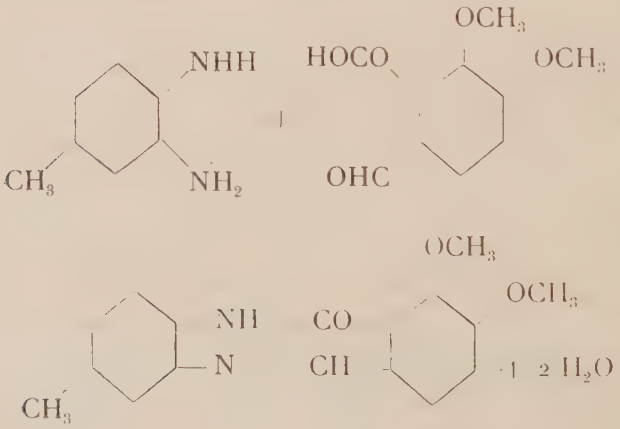


und deren leichtest zugängliches Glied die Opiansäure (5,6-Dimethoxy-2-aldehydobenzoesäure),

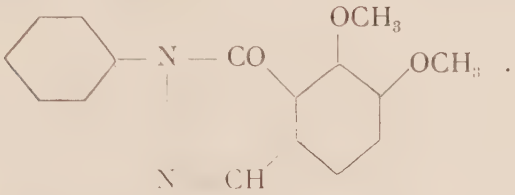


ist.

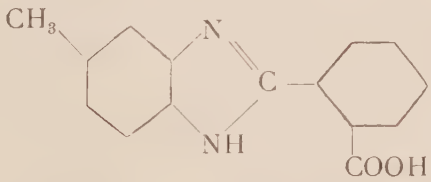
Zunächst wurde erwartet, dass Opiansäure auf Toluylendiamin in der Art einwirken würde, dass sowohl die Carboxylgruppe, wie die Aldehydgruppe mit je einer Aminogruppe unter Wasseraustritt reagieren würde im Sinne der Gleichung :



Schon Liebermann [1] hatte bei der Condensation von Opiansäure mit Phenylhydrazin eine dem obigen Körper constitutionell sehr ähnliche Verbindung von folgender Formel erhalten :



Die eingehenden Versuche Bistrzycki's lieferten jedoch den Beweis, dass Aldehydosäuren auf o-Diamine in anderer Weise einwirken. Er stellte fest, dass hierbei das Carboxyl intakt bleibt, und dass die Aldehydgruppe mit den Aminogruppen reagiert, indem, ganz analog der erwähnten Hinsberg'schen Beobachtung beim Isobutyraldehyd, je ein Molekül Wasser und Wasserstoff austritt und eine Amidincarbonsäure von der Formel



entsteht.

Zur Condensation von Opiansäure mit o-Toluylendiamin wandte Bistrzycki [2] folgende Methode an : Die Opiansäure wurde in heissem Alkohol gelöst und

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XIX, 763.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. XXIII, 1044.

mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung von gleich vielen Molekülen o-Toluylendiamin gemischt. Nach kurzem Aufkochen wurde das Gemisch in den Eisschrank gestellt, wo sich die Verbindung nach einigen Tagen ausschied.

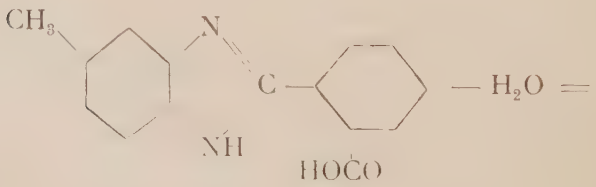
In der — erst im Laufe der vorliegenden Arbeit bewiesenen — Annahme, dass der bei der Reaktion frei werdende Wasserstoff einen Teil der Aldehydosäuren reduciert, verwandte Bistrzycki später zwei Moleküle dieser Säure auf ein Molekül Diamin.

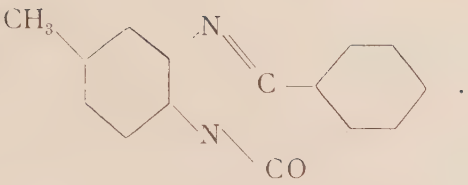
Die Zusammensetzung der Amidincarbonsäuren liess vermuten, dass sie mit wasserentziehenden Mitteln Anhydroderivate geben könnten, indem die Hydroxylgruppe des Carboxyls mit dem am Stickstoff haftenden Wasserstoffatom unter Bildung von Wasser sich abspalte.

In dieser Richtung angestellte Versuche ergaben, dass in der That diese Reaktion erfolgt, wenn man die Säure mit Essigsäureanhydrid kocht.

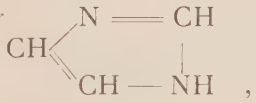
Die Säure geht dadurch unter Gelbfärbung schnell in Lösung, und aus dieser scheidet sich beim Erkalten, bisweilen erst nach Zusatz von etwas Wasser, die erwartete Verbindung in schönen, gelben Nadeln ab.

Diese Reaktion kann man durch die folgende Gleichung ausdrücken :

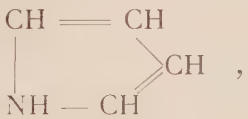




Die erhaltene Verbindung hat keinen sauren Charakter mehr, da sie in verdünnter Sodalösung unlöslich ist. Analogieen für diese Verbindung waren bisher noch nicht bekannt. Sie stellt eine eigenartige Combination zweier Benzolkerne mit zwei fünfgliedrigen Ringen dar, von welchen der eine an das Glyoxalin,



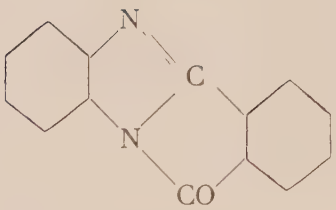
der andere an das Pyrrol,



erinnert.

Diese Körperklasse hat Bistrzycki «Phtalamidone» genannt, z. B. die von ihm aus o-Toluylendiamin und Opiansäure erhaltene Verbindung «Toluylendimethoxyphtalamidon».

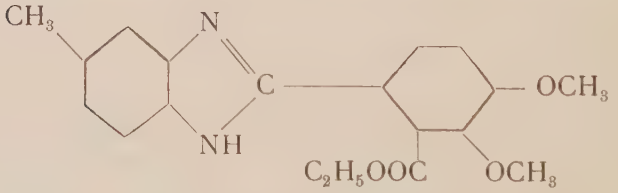
Der einfachste Repräsentant ist das später beschriebene Phenylenphtalamidon,



Nachdem eine derartige Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Amidincarbonsäuren festgestellt worden war, haben Bistrzycki und Cybulski [1] die Phtalamidone eingehender untersucht. Sie wiesen nach, dass die Phtalamidone, suspendiert in absolutem Alkohol, durch Kochen mit einer Spur von alkoholischem Kali Alkoholadditionsprodukte liefern, indem sich die Ester der zugehörigen Amidincarbonsäuren bilden, z. B. nach der Gleichung :

$$C_{17}H_{14}N_2O_3 + C_2H_6O = C_{19}H_{20}N_2C_4 \ ,$$

d. h. es ist die folgende Verbindung entstanden :



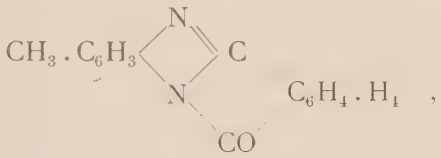
Es ist dies eine sehr interessante, für die Phtalamidone charakteristische Reaktion, deren Mechanismus noch unbekannt ist. Dass die entstehenden Alkohol-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XXV, 1984.

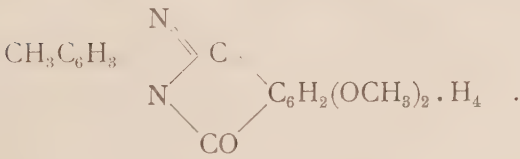
additionsprodukte Ester sind, ergiebt sich aus ihrer Verseifung, welche zu den entsprechenden Amidincarbonsäuren führt.

Ferner haben Bistrzycki und Cybulski gefunden, dass die Phtalamidone bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig Reduktionsprodukte liefern, die durch Aufnahme von vier Atomen Wasserstoff entstanden sind. Von den Genannten wurden die beiden folgenden reducierten Phtalamidone dargestellt :

1. Tetrahydrotoluylenphtalamidon,



2. Tetrahydrotoluylendimethoxyphtalamidon,



Der Ort der Wasserstoffanlagerung im Molekül war bisher nicht bekannt.

Cybulski hat mit Bezug hierauf einige Möglichkeiten erwogen [1], von denen später (S. 37) noch die Rede sein soll.

[1] Berner Inaug.-Diss., Berlin, 1892, S. 31.

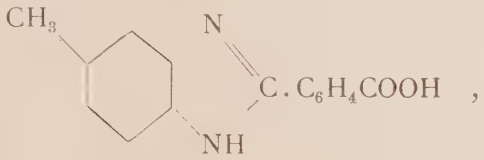
Eine experimentelle Entscheidung zwischen den diskutierten Formeln konnte Cybulski jedoch nicht treffen, weil ihm die zu einer derartigen Bearbeitung der Frage erforderlichen Mengen an Material nicht zur Verfügung standen.

Die Darstellung dieser kostbaren Substanzen repräsentiert in der That eine recht mühevolle und langwierige Arbeit, die indessen in jüngster Zeit in zwei Beziehungen etwas erleichtert worden ist; erstens haben Hinsberg und König [1] ein Verfahren angegeben, um o-Phenylendiaminbase weit schneller als bisher aus o-Nitroanilin herzustellen, und zweitens ist letzteres selbst jetzt zu wesentlich niedrigeren Preisen als bisher käuflich zu haben, so dass unter diesen Umständen das o-Phenylendiamin jetzt relativ leichter zugänglich ist, als das isomere Toluylenderivat.

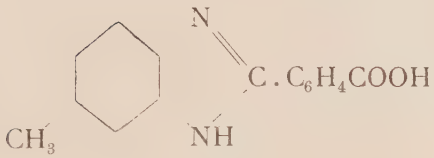
Die Condensationsprodukte aus Phenylendiamin und o-Aldehydosäuren waren bisher nur wenig untersucht worden, weil sie eben allzu schwer zu erhalten waren. Sie bieten aber ein besonderes Interesse, einmal weil sie die einfachsten Glieder der hier in Betracht kommenden Körperklassen vorstellen, und besonders weil ihre Constitution eine Unsicherheit nicht aufweist, auf die bei den Toluylenderivaten Bistrzycki bereits aufmerksam gemacht hat: bei letzteren ist nämlich die Stellung der Methylgruppe zweifelhaft. Der Amidincarbonsäure

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XXVIII, 2947.

aus Toluylendiamin und Phtalaldehydsäure z. B. kann entweder die Formel,

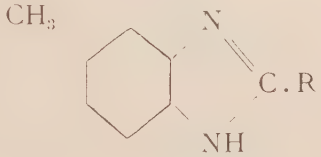


oder



zukommen.

Zwar haben Bamberger und Berlé [1] nachgewiesen, dass die Produkte aus Toluylendiamin und Aldehyden nach der Formel



constituiert sind, allein es liegt auf der Hand, dass dieser Befund sich durchaus nicht ohne weiteres auf die Toluylenamidin-o-carbonsäuren übertragen lässt, deren Constitution somit unsicher bleibt.

Das gleiche gilt natürlich auch für die Toluylen-

[1] Liebig's Ann. **273,** 303.

phtalamidone u. s. w., während die Constitutionsformeln der entsprechenden Phenylenderivate nicht mit dieser Unsicherheit behaftet sind.

Diese Erwägungen bestimmten Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki dazu, mich mit dem weiteren Studium der Amidincarbonsäuren und ihrer Derivate zu betrauen, vornehmlich mit der Untersuchung der hierher gehörigen Phenylenverbindungen und sodann der reducierten Phtalamidone.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

In vorliegender Arbeit wurden folgende Verbindungen als Ausgangsmaterialien verwendet:

o-Aldehydosäuren:
Phtalaldehydsäure,
Opiansäure,
Nitroopiansäure,
Bromopiansäure.

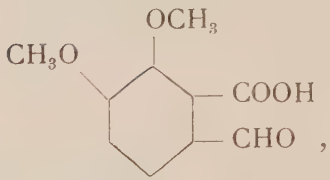
o-Diamine:
Phenylendiamin,
Toluylendiamin,
Bromtoluylendiamin.

Die Phtalaldehydsäure,

wurde aus Phtalid dargestellt nach der Vorschrift von Racine [1].

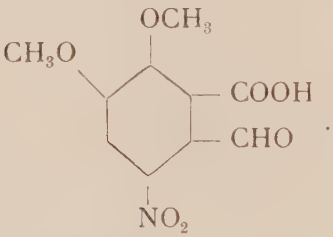
[1] Ber. d. D. chem. Ges. XX, 778. Liebig's Ann. d. Chem. **239**, 78.

Die Opiansäure,



erhält man am leichtesten nach den Angaben von Matthiessen und Forster [1] durch Oxydation von Narcotin mittelst Braunstein.

Nitroopiansäure,

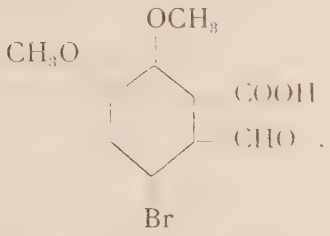


Im Anschluss an die Vorschrift von Prinz [2] wird Opiansäure mit abgeblasener, sehr starker Salpetersäure übergossen.

Die beim Erkalten des Reaktionsgemisches erstarrte Masse wird mit kaltem Wasser ausgelaugt und aus heissem Wasser umkrystallisiert.

[1] Journ. of the Chem. Soc. of London, New Series I. 345.
[2] Journ. pr. Chemie (2) **24**, 362.

Bromopiansäure,



wird dargestellt nach K. Tust [1], indem man in die heisse, wässerige Lösung der Opiansäure überschüssiges Brom unter stetem Umschütteln einträgt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ist die Verbindung genügend rein.

o-Phenylendiamin.

Zur Darstellung des o-Phenylendiamins,

$$C_6H_4(NH_2)_2,$$

wurde das von O. Hinsberg und F. König [2] beschriebene Verfahren befolgt. Die Reduktion wird folgendermassen ausgeführt :

Man löst 50 g käufliches o-Nitranilin in 100-150 ccm siedendem Alkohol (von 93 Gewichtsprozenten), fügt 40 ccm einer 20-prozentigen Natronlauge hinzu und trägt nun Zinkstaub in kleinen Quantitäten ein. Die Reaktion verläuft ziemlich heftig und schreitet ohne äussere Erwärmung weiter fort, wenn man sie

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XXV, 1996.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. XXVIII, 2947.

durch Eintragen von Zinkstaub und Umschütteln unterhält. Ist nach einiger Zeit die zugefügte Natronlauge verbraucht — man erkennt dies daran, dass beim Zusatz einer neuen Menge Zinkstaub kein vermehrtes Aufwallen erfolgt — so fügt man wiederum 10 ccm Natronlauge hinzu, erwärmt zum Sieden und führt die Reduktion in der früheren Weise durch Zufügen von Zinkstaub weiter. Der Zusatz von Natronlauge — je 10 ccm — muss noch ein- oder zweimal wiederholt werden.

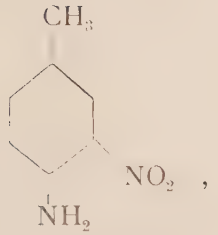
Die Reduktion ist nach ungefähr einer Stunde beendet, und zwar wenn die rotgelbe Farbe der Lösung in schwach hellbraun übergegangen ist. Man filtriert und dampft das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrom bis zum Verschwinden des Alkohols ein.

Das zurückbleibende o-Phenylendiamin wird durch Destillation gereinigt. Siedepunkt 252°.

m-p-Toluylendiamin.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das käufliche p-Toluidin nach der Vorschrift von Otto N. Witt [1] acetyliert, das erhaltene Acettoluid nach der von Gatterman [2] gegebenen Vorschrift nitriert, und das so gewonnene Nitroacettoluid in der Weise entacetyliert, wie es Kleemann [3] angiebt. So gelangt man zum m-Nitro-p-toluidin,

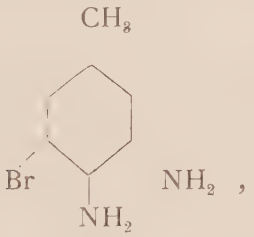
[1] Inaug.-Diss., Zürich, 1875, S. 12.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. XVIII, 1483.
[3] Ber. d. D. chem. Ges. XIX, 336.



welches nach dem Vorgange von Beilstein und Kuhlberg[1] mit Zinn und Salzsäure reduciert wird.

Das erhaltene salzsaure o-Toluylendiamin wird dann mit Natronlauge zerlegt, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung eingedampft und der Rückstand — o-Toluylendiamin — destilliert. Siedepunkt 265°.

m-Brom-m-p-toluylendiamin,



wurde nach der Vorschrift Bistrzycki's[2] dargestellt, indem das oben erwähnte m-Nitro-p-toluidin mit überschüssigem Brom behandelt und das entstandene m-Brom-m-nitro-p-toluidin mit Zinnchlorür und Salzsäure reduciert wurde.

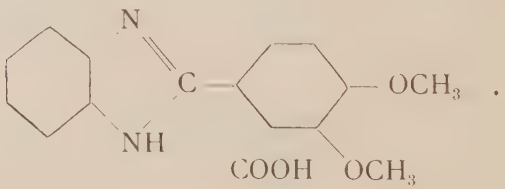
[1] Ann. d. Chem. u. Pharm. **158,** 351.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. XXIII, 1045.

Condensation von o-Phenylendiamin mit Opiansäure.

Phenylenamidindimethoxybenzenyl-o-carbonsäure.

Wie in der Einleitung bereits erörtert worden ist, verläuft die Einwirkung von o-Aldehydosäuren auf o-Diamine nach Bistrzycki derart, dass die Aldehydgruppe mit den beiden Aminogruppen unter Abspaltung von Wasser reagiert, wobei gleichzeitig Austritt von zwei Atomen Wasserstoff stattfindet. Es entstehen dadurch Amidincarbonsäuren.

Die Versuche, welche ich mit o-Phenylendiamin und Opiansäure anstellte, verliefen ganz der Erwartung entsprechend im obigen Sinne. Ich erhielt eine Phenylenamidindimethoxybenzenyl-o-carbonsäure von der Formel :

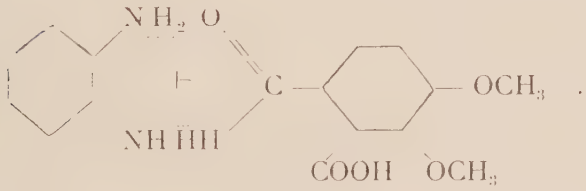


Die Condensation wurde folgendermassen ausgeführt :

Heisse, alkoholische, ziemlich concentrierte Lösungen von Phenylendiamin (1 Mol.) und Opiansäure (2 Mol.) wurden miteinander vermischt. Es trat zunächst eine Braunfärbung des Gemisches ein. Dasselbe wurde bis zum Sieden erhitzt und dann bei gewöhnlicher Temperatur drei Tage lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatte sich das Reaktionsprodukt als schwach gelblich gefärbter, krystallinischer Niederschlag völlig ausgeschieden.

Zur Beförderung der Krystallabscheidung ist häufiges Umschütteln vorteilhaft.

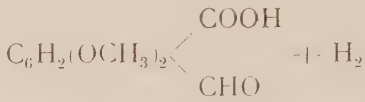
Die Ausbeute an Condensationsprodukt entsprach beinahe der dem angewandten Phenylendiamin theoretisch entsprechenden Menge. Die Reaktion verlief hier nach dem Schema :

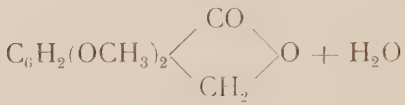


Eine Entwicklung von Wasserstoff, wie diese Formel sie andeutet, war bei der Reaktion nicht zu beobachten.

Es war deshalb anzunehmen, dass der frei gewordene Wasserstoff in statu nascendi auf noch

nicht in Reaktion getretene Opiansäure eingewirkt und dieselbe nach folgender Gleichung :





zu Mekonin reduciert hatte.

Es gelang in der That, das erwartete Mekonin zu isolieren, nachdem die bei der Condensation erhaltene Mutterlauge eingedampft worden war. Dabei wurde ein fester, krystallinischer Körper erhalten, der sich aus heissem Wasser umkrystallisieren liess, unzersetzt sublimierte, keinen Stickstoff enthielt und bei 101° schmolz. Diese Eigenschaften beweisen zur Genüge, dass die Verbindung mit Mekonin identisch ist.

Diese schon von Bistrzycki[1] erwartete Bildung von Mekonin als Nebenprodukt war der Grund, weshalb bei der Condensation stets 2 Moleküle Opiansäure verwendet wurden. Es tritt dann nur eines mit dem Phenylendiamin in Reaktion, während das andere reduciert wird. Auffällig ist diese Erscheinung keineswegs. Schon Matthiessen und Forster[2] haben gefunden, dass das Mekonin leicht durch Reduktion von Opiansäure mit Natriumamalgam oder Zink und Schwefelsäure entsteht.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XXIV, 627.

[2] Jahresb. über die Fortschritte der Chemie, Jahrg. **1863**, 446.

Aus einer Lösung in Eisessig wird die Phenylenamidindimethoxybenzenyl-o-carbonsäure durch vorsichtigen Wasserzusatz als mikroskopisch kleine, zu Bündeln vereinigte, farblose Nadeln erhalten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren liegt der Schmelzpunkt bei 252°; die Substanz färbt sich etwas unterhalb dieser Temperatur gelb und zersetzt sich während des Schmelzens.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung [1] und die volumetrische Stickstoffbestimmung ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2803 g der bei 120° getrockneter Substanz gaben
0,6621 g Kohlendioxyd und
0,1241 g Wasser.

II. 0,1664 g Substanz gaben
14,6 ccm feuchten Stickstoff [2] bei 18,5° und 709 mm Druck.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_4$:
C	64,42	—	64,43 %
H	4,92	—	4,69 %
N	—	9,32	9,39 %.

[1] Alle Kohlenwasserstoffbestimmungen wurden mit Bleichromat und Sauerstoff ausgeführt, wenn nicht anderes angegeben ist.

[2] Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparate (Ber. d. D. chem. Ges. XIII. 1880) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Berlin, Springer, 1886) entnommen.

Die Verbindung ist in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform sehr wenig oder gar nicht löslich. In Eisessig ist sie leicht löslich. Ihre Constitution ergiebt sich aus ihrer vollkommenen Analogie bezüglich ihrer Entstehung und ihres Verhaltens mit dem Condensationsprodukt aus Toluylendiamin und Opiansäure.

Phenylenamidindimethoxybenzenyl-o-carbonsaures Baryum,

$(C_{16}H_{13}N_2O_4)_2Ba.$

Zur näheren Charakterisierung der vorhin beschriebenen Säure wurde ihr Baryumsalz dargestellt. Dasselbe wurde erhalten, indem die Säure in heissem Barytwasser gelöst und das überschüssige Baryumhydroxyd durch Einleiten von Kohlendioxyd ausgefällt wurde.

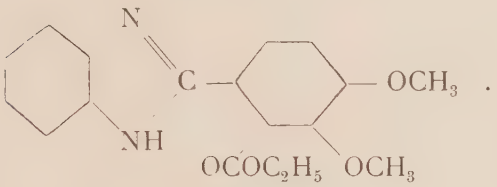
Aus dem eingedampften Filtrat schied sich das Salz, welches in Wasser sehr leicht löslich ist, in Form hellgelb gefärbter Kryställchen aus.

Es enthält kein Krystallwasser.

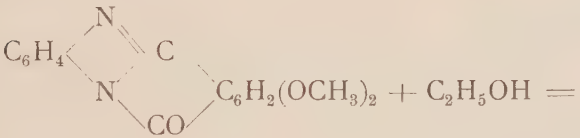
0,3346 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben, mit concentrierter Schwefelsäure abgeraucht, 0,1081 g Baryumsulfat.

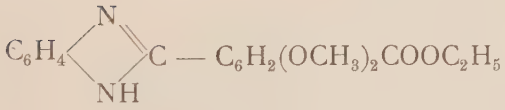
Gefunden:	Berechnet für $(C_{16}H_{13}N_2O_4)Ba$:
18,99 % Ba	18,74 % Ba.

Phenylenamidindimethoxybenzenyl-o-carbonsäure-äthylester,



Die Phtalamidone geben, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, beim Kochen mit einer Spur alkoholischen Kalis den Ester der zugehörigen Carbonsäure. Der Amidonring wird dadurch aufgespalten, und es lagert sich ein Molekül Alkohol so an, dass die Imingruppe regeneriert und die Carboxylgruppe verestert wird :





Die Reaktion wird am besten wie folgt ausgeführt :

Das sogleich zu beschreibende Phenylendimethoxyphtalamidon wird in einer geringen Menge heissen

absoluten Alkohols suspendiert. Dem Brei setzt man ein Tröpfchen alkoholischen Kalis hinzu. Beim Kochen des Gemisches löst sich das Phtalamidon vollständig, indem die Flüssigkeit entfärbt wird.

Fügt man nun tropfenweise heisses Wasser hinzu, so fällt die Verbindung in Form kleiner, farbloser Krystalle aus.

Durch Lösen in Alkohol und langsames Ausfällen mit Wasser wird die Substanz gereinigt.

Der Zusatz von alkoholischem Kali muss sehr vorsichtig geschehen, da bei einem Überschuss die Verbindung teilweise verseift wird oder ganz verschmiert.

Die Ausbeute ist unter den angegebenen Bedingungen ganz befriedigend.

Das erhaltene Produkt ist sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Äther und unlöslich in Wasser und Ligroin.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 154° und 156°.

Die Verbrennung der im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz führte zu folgenden Zahlen :

0,2166 g Substanz gaben
0,5256 g Kohlendioxyd und
0,1113 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_4$:
C 66,18	66,26 %
H 5,71	5,52 %.

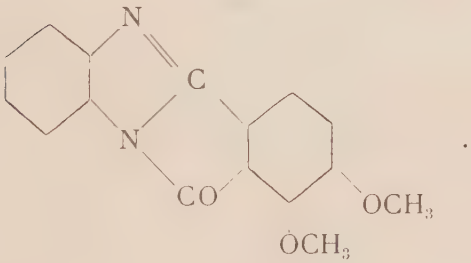
Die Analyse zeigt, dass die Einwirkung des alkoholischen Kalis in der That in einer Alkoholaddition:

$$C_{16}H_{12}O_3N_2 + C_2H_5OH = C_{18}H_{18}O_4N_2 \quad ,$$

besteht.

Durch längeres Kochen mit concentrierter Kalilauge wird die in Alkohol gelöste Substanz zersetzt. Aus der Lösung scheidet sich durch Zusatz von verdünnter Essigsäure eine Substanz aus, die als die zugehörige Amidincarbonsäure erkannt wurde. Demnach kann über die Esternatur dieses merkwürdigen Alkoholadditionsproduktes kein Zweifel bestehen.

Phenylendimethoxyphtalamidon,



Die Amidincarbonsäuren gehen, wie schon in der Einleitung erörtert, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung in die Phtalamidone über, so auch die oben beschriebene Phenylenamidindimethoxybenzenyl-o-carbonsäure.

5 g Phenylenamidindimethoxybenzenyl-o-carbonsäure wurden mit Essigsäureanhydrid gekocht, bis

sie sich darin mit gelber Farbe lösten. Nach dem Erkalten wurde allmählich Wasser hinzugesetzt, wodurch sich bei einigem Stehen gelbe Krystalle ausschieden (3,9 g oder 83 % der theoretischen Menge), die aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Krystalle schmelzen nach dem Trocknen bei 178°.

Die neue Verbindung lieferte, bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, die folgenden analytischen Daten :

I. 0,2072 g Substanz gaben
0,5231 g Kohlendioxyd und
0,0874 g Wasser.

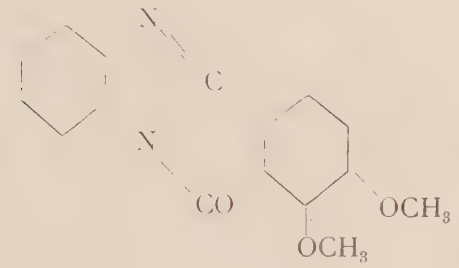
II. 0,3329 g Substanz gaben
0,8341 g Kohlendioxyd und
0,1355 g Wasser.

III. 0,1872 g Substanz gaben
17,00 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und
713 mm Barometerstand.

	Gefunden :			Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_3$:
	I.	II.	III.	
C	68,85	68,34	—	68,57 %
H	4,69	4,52	—	4,28 %
N	—	—	9,96	10,00 %.

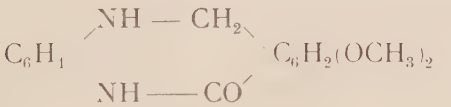
Die Analysen zeigen, dass das neue Produkt aus einem Molekül der Phenylenamidindimethoxybenzenyl-o-carbonsäure unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden ist. Seiner Entstehung

und Zusammensetzung nach ergiebt sich für den Körper die Phtalamidonformel :



Das Phenylendimethoxyphtalamidon löst sich in concentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe, die durch Wasserzusatz wieder verschwindet. Es ist unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Äther, löst sich aber mit Leichtigkeit in heissem Alkohol, in Benzol, Toluol, Eisessig, und Chloroform.

Tetrahydrophenylendimethoxyphtalamidon,



Die Reduktion des Phenylendimethoxyphtalamidons wurde in der Weise ausgeführt, wie sie von Bistrzycki und Cybulski[1] für das Toluylenisomere bereits angegeben worden ist.

Das Phenylendimethoxyphtalamidon wird in

[1] Ber. d. D. Ges. XXV. 1984.

heissem Eisessig gelöst und in die gelbbraune Lösung Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Die Farbe der Lösung wird dadurch allmählich heller, ohne jedoch ganz zu verschwinden. Die Flüssigkeit wird nun von dem überschüssigen Zink abdekantiert, und das zurückgebliebene Zink mehrmals mit Eisessig ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden nach dem Abkühlen mit etwas Wasser verdünnt und dann vorsichtig unter Umschütteln und Abkühlen mit Ammoniakwasser im Überschuss versetzt.

Hierbei scheidet sich die neue Verbindung als weisses Pulver aus, das mit Wasser gut ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurde. Aus diesem Lösungsmittel fällt der Körper als sehr kleine, farblose Krystallblättchen aus, die bei 248-249° schmelzen.

Die Substanz wurde zur Analyse bei 120° getrocknet. Die Analyse — im Platinschiff ausgeführt — lieferte anfänglich Resultate, die zu der Vermutung führten, dass bei der Reaktion nicht nur Wasserstoffaufnahme, sondern auch Abspaltung einer Methylgruppe stattgefunden habe. Die ersten Analysen ergaben nämlich :

	Gefunden :		Berechnet für	
	I.	II.	$(CH_3O)_2C_{14}H_6N_2O.H_4$:	$(CH_3O)C_{14}H_7N_2O_2.H_4$:
C	66,46	66,58	67,61	66,66 %
H	5,66	5,42	5,63	5,19 %.

Solch eine partielle Entmethylierung von Opian-

säurederivaten bei anscheinend nicht sehr energischen Reduktionen ist mehrfach beobachtet [1] worden.

Um nun sicher zu prüfen, ob eine teilweise Entmethylierung des Opiansäurerestes stattgefunden hatte, wurde eine Bestimmung der Methoxylgruppen ausgeführt nach der Methode von S. Zeisel [2].

Diese Bestimmung ergab jedoch das Vorhandensein von 2 CH_3O-Gruppen. Ich erhielt nämlich folgende Zahlen :

0,2337 g Substanz gaben
0,3846 g Silberjodid.

Gefunden :	Berechnet für $(CH_3O)_2C_{14}H_6N_2O.H_4$:
21,70 % CH_3O	21,83 % CH_3O.

Erneute, mit besonderer Sorgfalt unter Verwendung von Bleichromat ausgeführte Analysen der sehr schwer verbrennlichen Substanz ergaben nun auch Zahlen, die auf die zu erwartende tetrahydrierte Dimethoxyverbindung besser stimmten :

I. 0,1503 g Substanz gaben
0,3696 g Kohlendioxyd und
0,0797 g Wasser.

II. 0,2306 g Substanz gaben
0,5699 g Kohlendioxyd und
0,1191 g Wasser.

[1] Vergl. z. B. Jacobson, Ber. d. D. chem. Ges. XXVII, 1420, oder Lagodzinski, Ber. d. D. chem, Ges. XXVIII, 1427.

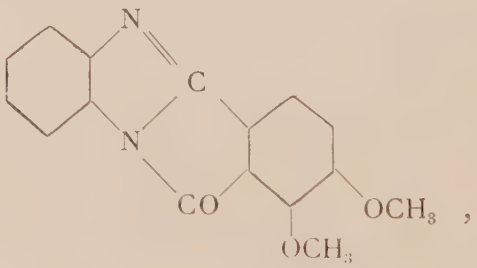
[2] Monatshefte für Chemie **6**, 989 ; **7**, 406, « Anleitung zur quant. Bestimmung der organischen Atomgruppen von Dr. Hans Meyer (Berlin, Springer 1897).

	Gefunden:		Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_3$:
	I.	II.	
C	67,07	67,40	67,61 %
H	5,89	5,74	5,63 %.

Das Tetrahydrophenylendimethoxyphtalamidon löst sich leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol. In heissem Benzol und Toluol ist es schwer löslich, in Äther, Ligroin und Wasser unlöslich. Es erweist sich als eine Base, da es sich schon bei schwachem Erwärmen in verdünnter Salzsäure löst.

Die Ausbeute bei der Darstellung war wenig befriedigend, ein Umstand, der die Lösung meiner Hauptaufgabe, die Feststellung der Constitution der Tetrahydroverbindungen, erheblich erschwerte.

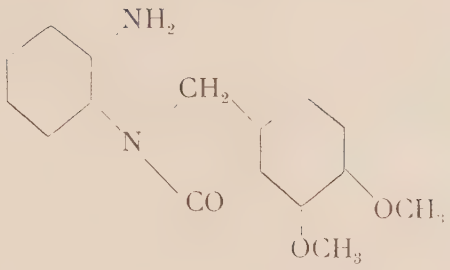
Die Aufnahme von vier Wasserstoffatomen durch das Phtalamidon,



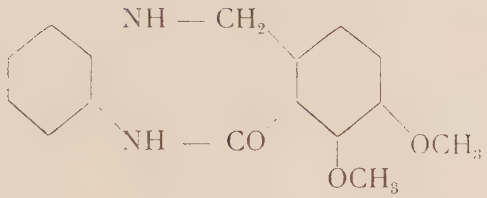
konnte sehr verschieden verlaufen sein. Es kommen dafür die durch die folgende sieben Formeln veranschaulichten Möglichkeiten in Betracht [1]:

[1] Eine achte Formel siehe Seite 41.

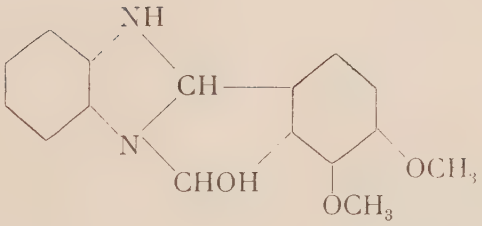
1.


NH2
CH2
N
CO
OCH3
OCH3

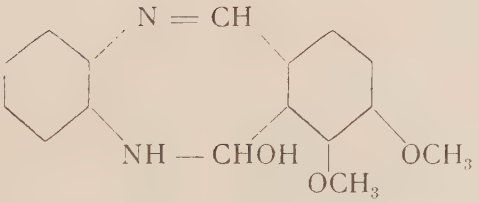
2.


NH — CH2
NH — CO
OCH3
OCH3

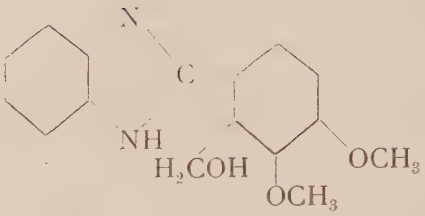
3.


NH
CH
N
CHOH
OCH3
OCH3

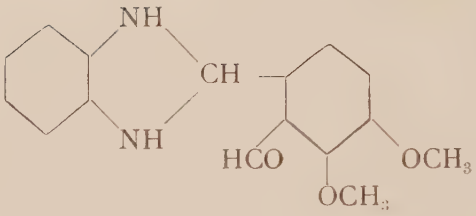
4.


N = CH
NH — CHOH
OCH3
OCH3

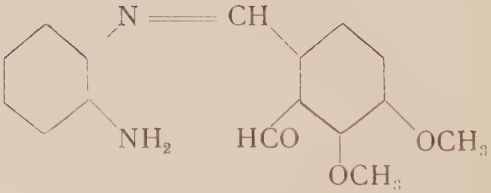
5.



6.



7.



Die Wahrscheinlichkeit, dass dem Tetrahydroprodukt die Formel 6 oder 7 zukäme, ist sehr gering. Beide enthalten eine Aldehydgruppe, und es ist nicht anzunehmen, dass eine solche bei der Reduktion mit überschüssigem Zinkstaub und Eisessig unverändert geblieben, d. h. nicht zu der primären Alkoholgruppe CH_2OH reduciert worden wäre. Die Formel 7 wird ausserdem durch das Ergebnis der später zu beschreibenden Versuche ausgeschlossen. Die Formeln 3, 4

und 5 enthalten eine sekundäre resp. primäre Alkoholgruppe, während in den Formeln 1 und 2 kein alkoholisches Hydroxyl vorhanden ist. Dieser Umstand wurde zu einer experimentellen Entscheidung zwischen den Formeln 1 und 2 einerseits und 3, 4 und 5 andererseits verwertet, indem nämlich die in Rede stehende Verbindung methyliert und das erhaltene Produkt, der Analyse zufolge ein Dimethylderivat, nach der ausgezeichneten Methode von Zeisel auf seinen Gehalt an Methoxylgruppen untersucht wurde.

Vorgreifend sei hier das schliessliche Resultat dieser und einiger weiteren Versuche mitgeteilt. Es ergab sich, dass die methylierte Tetrahydroverbindung ebenso wie das Ausgangsmaterial nur 2 Methoxylgruppen, die des Opiansäurerestes, enthält. Damit sind die Formeln 3, 4 und 5 ausgeschlossen, da unbedingt zu erwarten gewesen wäre, dass ein Körper, welcher einer dieser drei Formeln entspräche, beim Methylieren eine Trimethoxyverbindung geliefert hätte. Die beiden eingetretenen Methyle mussten also Wasserstoffatome ersetzt haben, welche an Stickstoff gebunden waren, wie das die Formeln 1 oder 2 als möglich erscheinen lassen. Eine Bestimmung der an Stickstoff gebundenen Methyle (Methylimidbestimmung) nach der Methode von Herzig und H. Meyer ergab in der That das Vorhandensein von zwei an Stickstoff gebundenen Methylgruppen neben den beiden Methoxylen des Opiansäurerestes.

Um zwischen den Formeln 1 und 2 eine Entscheidung zu treffen, wurde der fragliche Körper

zunächst durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert.

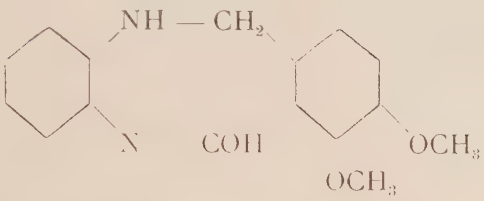
Von einem Körper der Formel 1 war dabei ein Monoacetylderivat zu erwarten, während die Entstehung eines Diacetylderivates zu Gunsten der Formel 2 sprach. In der That wurde ein Diacetylabkömmling erhalten. Dieser Befund erschien indessen nicht absolut beweisend für die Formel 2, da ja auch eine Verbindung der Formel 1 ein Diacetylderivat immerhin hätte liefern können [1].

Es wurde daher versucht, die eventuell doch vorhandene primäre Aminogruppe der Formel 1 direkt nachzuweisen und zwar auf den folgenden Wegen. Erstens durch Erwärmen der Substanz mit Chloroform und alkoholischem Kali (Isonitrilreaktion), zweitens durch die Einwirkung von salpetriger Säure (Diazotierung), drittens durch Behandlung mit Phenylsenföl oder Schwefelkohlenstoff (Thioharnstoffderivat), viertens durch Einwirkung von Phenylcyanat oder Kaliumcyanat (Harnstoffderivat).

Bei allen diesen Versuchen wurde aber das Tetrahydroderivat unverändert zurückgewonnen, sodass dadurch die Formel 1 als ausgeschlossen gelten muss. Es bleibt demnach für die tetrahydrierten Phtalamidone nur die Formel 2 übrig.

[1] Vergl. Bistrzycki und Ulffers Ber. d. D. chem. Ges. XXVII, 91.

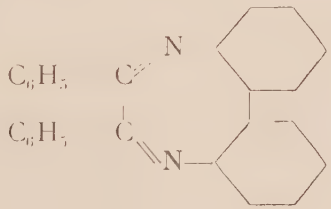
Die tautomere Formel

(8) 

ist durch das Ergebnis der Methoxylbestimmungen im methylierten Produkt ausgeschlossen.

Gegen die Formel 2 könnte man einwenden, dass sie einen achtgliedrigen Ring enthält, dessen Entstehung überraschen kann, da ja die Möglichkeit zur Bildung eines nur fünfgliedrigen Systems im Sinne der Formel 1 gegeben war, und da ein solches bekanntlich leicht entsteht.

Allein auch achtgliedrige Ringe mit zwei Stickstoffatomen sind schon bekannt, z. B. eine Verbindung [1] der Formel

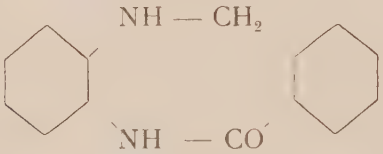


aus o-o-Diamidodiphenyl und Benzil.

Die experimentelle Richtigkeit der bei dem tetra-

[1] Täuber, Ber. d. D. chem. Ges. XXV, 3288. Weitere Beispiele vgl. Kühling, Handbuch der stickstoffhaltigen Orthocondensationsproducte. Berlin, R. Oppenheim. 1893, S. 624.

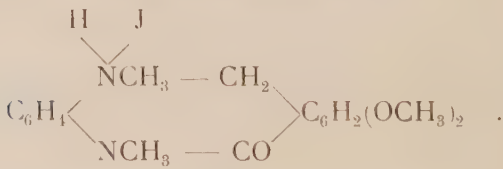
hydrierten Phenylenderivat festgestellten Thatsachen wurde durch vollkommen analoge Beobachtungen bei dem entsprechenden Toluylenderivat bestätigt. Wohl wäre es erwünscht gewesen, diese Verhältnisse an dem einfachsten Tetrahydrokörper dieser Art von der Formel :



zu studieren, indessen wäre die Darstellung der erforderlichen grösseren Mengen desselben wegen der schwierigen Beschaffung der notwendigen Quantitäten von Phtalaldehydsäure so langwierig und kostspielig gewesen, dass davon Abstand genommen werden musste.

Im Folgenden wird nun das experimentelle Material, auf das sich die eben gegebenen Erörterungen stützen, mitgeteilt.

Jodwasserstoffsaures Dimethyltetrahydrophenylendimethoxyphtalamidon,



Die Methylierung des reducierten Phtalamidons wurde wie folgt ausgeführt.

Da das Tetrahydrophenylendimethoxyphtalamidon, mit Methyljodid, Kalihydrat und Methylalkohol längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, unverändert blieb, musste die Methylierung unter Druck vorgenommen werden: Tetrahydrophenylendimethoxyphtalamidon (1 Mol.), Methyljodid (6 Mol.), und Kalihydrat (6 Mol.) wurden bei Gegenwart von 5 ccm Methylalkohol auf 1 g Tetrahydroprodukt im geschlossenen Rohr 2 Stunden lang auf 120-130° erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in heissem Methylalkohol gelöst, aus dem sich beim Abkühlen die methylierte Verbindung als kleine, gelblich gefärbte Krystalle ausschied. Die Ausbeute an einmal umkrystallisiertem Produkt betrug ungefähr 50% der theoretisch zu erwartenden Menge.

Nachdem der Körper zu wiederholten Malen aus Methylalkohol umkrystallisiert worden war, wurden die Krystalle ganz farblos und schmolzen unscharf bei etwa 263°. Sie wurden zur Analyse bei 120° getrocknet.

Analysen:

I. 0,1176 g Substanz gaben
0,2110 g Kohlendioxyd und
0,0531 g Wasser.

II. 0,2076 g Substanz gaben
12,6 ccm feuchten Stickstoff bei 22,5° und
711 mm Druck.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{21}N_2O_3J$:
	I.	II.	
C	48,93	—	49,09 %
H	5,02	—	4,77 %
N	—	6,44	6,36 %.

Diese analytischen Ergebnisse zeigen, dass die neue Verbindung dadurch entstanden ist, dass im Ausgangsmaterial zwei Atome Wasserstoff durch zwei Methylgruppen substituiert und ferner ein Molekül Jodwasserstoff addiert worden ist.

Der salzartige Charakter der Verbindung zeigt sich darin, dass sie sich leicht in Wasser löst.

Um über die Stellung der Methylgruppen Aufschluss zu erhalten, wurde der Körper nach der Methode von J. Herzig und H. Meyer [1] untersucht, welche gestattet, in derselben Menge Substanz nacheinander die vorhandenen Methoxylgruppen und an Stickstoff gebundene Methylgruppen abzuspalten und quantitativ zu bestimmen.

Diese Bestimmungen führten zu den folgenden Resultaten:

0,3304 g Substanz gaben
0,3310 g Silberjodid aus CH_3O
0,3291 g Silberjodid aus CH_3N.

[1] Monatshefte für Chemie **15,** 613, **16,** 599. Ber. d. D. chem. Ges. XXVII, 319 und « Anleitung zur quant. Bestimmung der organischen Atomgruppen von Dr. Hans Meyer » (Berlin, Springer 1897).

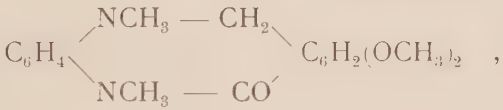
Gefunden : Berechnet für $(CH_3O)_2C_{14}H_8O\left(N_2\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)$. HJ :

13,22 % (CH_3O)	14,09 % (CH_3O)
6,36 % CH_3	6,81 % CH_3.

Wie sich aus diesen Zahlen ergiebt, enthält die Verbindung die zwei Methoxylgruppen des Opiansäurerestes und ferner zwei an Stickstoff gebundene Methylgruppen.

Nach dieser Feststellung kommen für die Substanz nur noch die auf Seite 37 diskutierten Formeln 1 oder 2 in Frage.

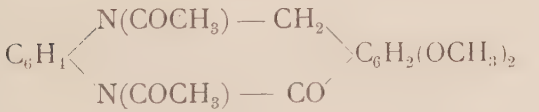
Fügt man zu der wässerigen Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes Kalilauge, dann fällt ein weisses Pulver aus, das wahrscheinlich die freie Base,



ist.

Eine nähere Untersuchung dieses interessanten Körpers konnte leider nicht vorgenommen werden, da er in allzu geringen Mengen erhalten wurde.

Diacetyltetrahydrophenylendimethoxyphtalamidon,



Aus dem auf Seite 39 erörterten Grunde wurde

nun das tetrahydierte Phtalamidon acetyliert und zwar auf folgende Art :

Man kocht ein Gemisch von 0,75 g Tetrahydrophenylendimethoxyphtalamidon, 0,5 g entwässertem Natriumacetat und 2 g Essigsäureanhydrid nur so lange (wenige Minuten), bis das Reduktionsprodukt in Lösung gegangen ist und eine Gasentwickelung eben eintritt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird Wasser hinzugefügt, wodurch nach einiger Zeit sich eine grünlich gefärbte Substanz pulverförmig ausscheidet.

Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf Thon schmilzt die Substanz bei 109-111°.

Der neue Körper kann durch Lösen in Alkohol und allmählichen Zusatz von Wasser in Form kleiner, schwach gelblich gefärbter Krystalle erhalten werden. Es ist dies aber nicht zu empfehlen, weil der Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren erheblich niedriger liegt, was darauf hindeutet, dass die Verbindung sich zersetzt hat. Auf eine Zersetzung deuten auch die Analysenzahlen hin, die bei der umkrystallisierten Substanz gefunden worden, nämlich :

% C	% H	% N
64,18	5,49	9,46
62,71	5,32	10,46
Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_5$		
65,22	5,43	7,61

Daher wurde zur Analyse schliesslich die Substanz nicht mehr umkrystallisiert, sondern nur mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und im Vakuumexsiccator bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

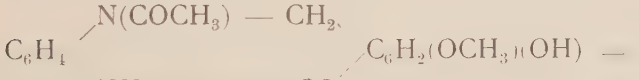
Dann wurden folgende analytische Daten erhalten :

I. 0,2070 g Substanz gaben
0,4958 g Kohlendioxyd und
0,1061 g Wasser.

II. 0,2099 g Substanz gaben
15,4 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und
707 mm Druck.

	Gefunden : I.	II.	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_5$:
C	65,32	—	65,22 %
H	5,69	—	5,43 —
N	—	7,83	7,61 —

Diese Zahlen würden aber auch auf eine Verbindung stimmen, die aus dem Reduktionsprodukt durch Eintritt von nur einer CH_3CO-Gruppe und Abspaltung einer Methylgruppe (aus einem Methoxyl) entstanden sein und etwa die Formel :



$$C_{17}H_{16}N_2O_4$$

besitzen könnte. Diese Formel würde verlangen :

65,38 % C und 5,13 % H.

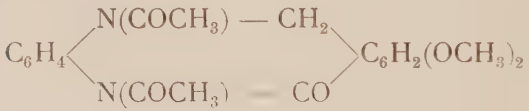
Um hierüber Aufschluss zu erhalten, wurde wiederum eine Methoxylbestimmung nach Zeisel ausgeführt.

Diese ergab folgende Zahlen :

0,2361 g Substanz gaben
0,3188 g Silberjodid.

Gefunden :	Berechnet für $(CH_3O)_2C_{18}H_{14}N_2O_3$:
17,81 % (CH_3O)	16,85 % (CH_3O).

Damit ist die letztere Formel ausgeschlossen. Die Verbindung ist also als Diacetylderivat zu betrachten, dem nach den auf Seite 40 mitgeteilten Erwägungen die Formel



zukommt.

Das Diacetyltetrahydrophenylendimethoxyphtalamidon löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Toluol und Chloroform. In kaltem Wasser und Ligroin ist es schwer löslich.

Kocht man die Substanz mit verdünnter Kalilauge, so spaltet sich Essigsäure ab, und man erhält das Tetrahydrophenylendimethoxyphtalamidon zurück.

Jodwasserstoffsaures Dimethyltetrahydrotoluylendimethoxyphtalamidon.

Es erschien nun durchaus wünschenswert, die bei den Untersuchungen über die Constitution des Tetrahydrophenylendimethoxyphtalamidons erhaltenen Resultate an einem analogen tetrahydierten Phtalamidon nachzuprüfen und so noch sicherer zu stellen.

Das relativ am leichtesten zugängliche Reduktionsprodukt eines Phtalamidons ist das von Bistrzycki und Cybulski [1] aus Toluylendiamin und Opiansäure dargestellte Tetrahydrotoluylendimethoxyphtalamidon. Diese Verbindung wurde daher in genau der gleichen Weise methyliert, wie es für die entsprechende Phenylenverbindung (Seite 33) angegeben worden ist.

Man erhält so mit ziemlich guter Ausbeute ein Produkt, das Eigenschaften zeigt, die mit denen des oben (Seite 36) beschriebenen dimethylierten Tetrahydrophenylendimethoxyphtalamidons übereinstimmen.

Der Körper löst sich sehr leicht in Methylalkohol; aus der mit Wasser verdünnten Lösung fällt er beim Eindampfen in Form von gelblich gefärbten Krystallen aus, die bei ungefähr 219° schmelzen.

Die aus Methylalkohol und Wasser umkrystalli-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XXV, 1984.

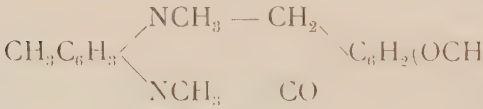
sierte Substanz lieferte nach dem Trocknen bei 120° bei der Analyse die folgenden Zahlen :

0,2105 g Substanz gaben
0,3856 g Kohlendioxyd und
0,0968 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{19}H_{23}N_2O_3J$:
C 49,96	50,22 %
H 5,11	5,07 %.

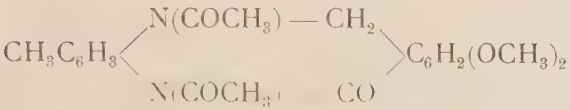
Auch hier sind, der Analyse zufolge, in einem Molekül des Ausgangsmaterials 2 Wasserstoffatome durch 2 Methylgruppen ersetzt und ein Molekül Jodwasserstoff addiert worden.

Dem Körper kommt also, nach den für das analoge Phenylenderivat gegebenen Erörterungen, folgende Constitutionsformel zu :



Auch hier erhält man durch Zusatz von Kalilauge zu der wässerigen Lösung einen Körper, der wahrscheinlich die jodfreie Base ist, aber leider aus Mangel an Material nicht untersucht werden konnte.

Diacetyltetrahydrotoluylendimethoxyphtalamidon,



Die Acetylierung des Tetrahydrotoluylendimethoxyphtalamidons geschah folgendermassen :

0,75 g dieser Verbindung wurden mit 0,5 g entwässertem Natriumacetat und 2 g Essigsäureanhydrid gekocht. Die erkaltete Lösung wurde mit Wasser versetzt, wobei sich die neue Verbindung in fester Form ausschied.

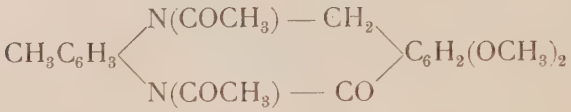
Die nicht umkrystallisierte Substanz schmolz bei 120° und lieferte nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator die folgenden Analysenzahlen :

0,1813 g Substanz gaben
0,4350 g Kohlendioxyd und
0,0989 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_5$:
C 65,43	65,97 %
H 6,06	5,76 %.

Es liegt demnach auch hier eine Diacetylverbindung vor, ganz wie beim analogen Phenylenderivat.

weshalb man zur Annahme der entsprechenden Constitutionsformel



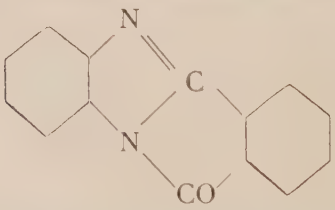
berechtigt ist.

Auch diese Verbindung wird durch Kochen mit verdünnter Kalilauge unter Essigsäureabspaltung verseift. Sie löst sich mit Leichtigkeit in heissem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Toluol und Chloroform; in kaltem Wasser und in Ligroin ist die Verbindung fast unlöslich.

In wenig Alkohol gelöst und allmählich mit Wasser versetzt, fällt der Körper in Form von kleinen, farblosen Nädelchen aus. In dieser Form zeigt die Verbindung einen wechselnden, inkonstanten Schmelzpunkt, der niedriger wird, je öfter man umkrystallisiert.

Diese Erscheinung ist wohl, wie bei der analogen Verbindung, darauf zurückzuführen, dass sich Essigsäure teilweise abspaltet.

Phenylenphtalamidon,



In der Hoffnung, den Constitutionsbeweis für die

tetrahydierten Phtalamidone auch bei dem einfachsten, allerdings auch am schwierigsten zu beschaffenden Vertreter dieser Körperklasse durchführen zu können, wurde zunächst das bisher noch unbekannte Phenylenphtalamidon dargestellt, um dann später reduciert zu werden.

Als Ausgangsmaterial musste dazu die schon von Bistrzycki [1] beschriebene Phenylenamidinbenzenyl-o-carbonsäure,

dargestellt werden.

Dies geschah, indem o-Phenylendiamin mit der bimolekularen Menge Phtalaldehydsäure in alkoholischer Lösung aufgekocht wurde. Nach 2-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur war das Reaktionsprodukt völlig ausgeschieden. Durch Auswaschen mit Alkohol wird der Körper genügend rein erhalten.

Die Ausbeute betrug bei einer Darstellung 41 % von der theoretisch berechneten Menge.

Eine bimolekulare Menge der Phtalaldehydsäure muss deswegen angewendet werden, weil, wie schon (Seite 26) dargelegt wurde, das Reaktionsprodukt unter Austritt von Wasserstoff gebildet wird und dieser letztere die Hälfte der Phtalaldehydsäure reduciert. Wie nun bei der früheren Condensation mit Opiansäure das zweite Molekül derselben zu Mekonin

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XXIII, 1044.

reduciert wurde, entsteht hier bei der Phtalaldehydsäure Phtalid.

Dasselbe findet sich in der alkoholischen Mutterlauge. Wird diese stark eingedampft, so scheidet es sich beim Erkalten in farblosen, kleinen Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser bei 73° schmelzen, unzersetzt destillierbar, in verdünnter Sodalösung unlöslich und stickstofffrei sind, so dass über ihre Phtalidnatur kein Zweifel besteht.

Die erhaltene Phenylenamidinbenzenyl-o-carbonsäure wurde zur Überführung in das Phtalamidon mit Essigsäureanhydrid gekocht, bis sie sich darin mit gelber Farbe löste. Nach dem Erkalten wurde die Lösung langsam mit Wasser versetzt. Dann schieden sich nach einigem Stehen gelbe Krystalle ab. Dieselben wurden abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf Thon getrocknet.

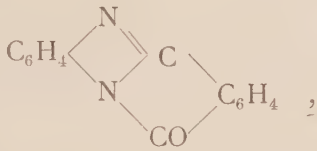
Dieses Rohprodukt ist schon ziemlich rein und kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol noch weiter gereinigt werden. Die Krystalle schmolzen, wenn sie einmal aus Alkohol umkrystallisiert waren, bei 213-215° und lieferten nach dem Trocknen bei 120° folgende Analysenzahlen :

I. 0,2901 g Substanz gaben
0,8118 g Kohlendioxyd und
0,1015 g Wasser.

II. 0,1770 g Substanz gaben
21,1 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und
711 mm Druck.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{14}H_8N_2O$:
	I.	II.	
C	76,32	—	76,36 %
H	3,88	—	3,63 %
N	—	12,68	12,73 %.

Nach der Analyse und der Entstehungsweise ist der vorliegende Körper als das erwartete Phenylenphtalamidon,

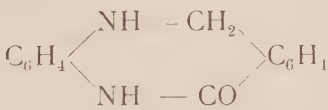


zu betrachten.

Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 96 % der theoretisch möglichen Menge.

Das Phenylenphtalamidon krystallisiert aus heissem Alkohol in kleinen, schwefelgelb gefärbten glänzenden Nadeln. Es löst sich leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Äther und Ligroin. In kaltem wie in heissem Wasser ist es fast unlöslich.

Tetrahydrophenylenphtalamidon,



Die Reduktion des Phenylenphtalamidons wird in derselben Weise ausgeführt, wie die des Phenylen-

dimethoxyphtalamidons, indem man das Phtalamidon in heissem Eisessig löst und allmählich Zinkstaub einträgt. Ist die Reaktion zu Ende, was man daran erkennen kann, dass die nun hellgelbe Flüssigkeit durch weiteren Zusatz von Zinkstaub nicht mehr entfärbt wird, so filtriert man die Flüssigkeit ab, kocht das zurückgebliebene Zink mehrmals mit Eisessig aus und setzt zu den vereinigten Filtraten vorsichtig Ammoniakwasser.

Das Reduktionsprodukt scheidet sich dabei teils als weisse Flocken, teils als ein zu Klumpen zusammengeballter Niederschlag aus. Nach einiger Zeit wird diese halbfeste Masse hart und spröde.

Der gesamte Niederschlag wird alsdann mit Ammoniakwasser verrieben und mit Wasser ausgewaschen.

Der allergrösste Teil dieses Niederschlages ist leicht löslich in Alkohol. Aus der eingeengten alkoholischen Lösung fällt ein braun gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol aus kleinen, etwas bräunlich gefärbten, glänzenden Blättchen besteht. Dieselben schmelzen bei 203°. Die Ausbeute lässt viel zu wünschen übrig.

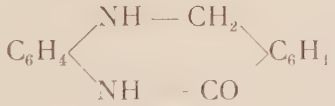
Dieser Teil des Reduktionsproduktes ergab nach dem Trocknen bei 110-120° die folgenden analytischen Zahlen :

I. 0,2094 g Substanz gaben
0,5740 g Kohlendioxyd und
0,1065 g Wasser.

II. 0,2044 g Substanz gaben
23,8 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und
713 mm Barometerstand.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O$:
	I.	II.	
C	74,76	—	75,00 %
H	5,65	—	5,36 %
N	—	12,60	12,50 %.

Aus den Analysen ergiebt sich, dass die neue Verbindung, wie erwartet wurde, durch Addition von 4 Wasserstoffatomen an das Phenylenphtalamidon entstanden ist. In Analogie mit den vorher beschriebenen Tetrahydroderivaten ist ihr die Formel



zuzuschreiben.

Die Verbindung ist in Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich, in Benzol, Toluol, Äther schwer löslich, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Ein kleiner Teil des mit Ammoniakwasser ausgefällten Niederschlages löst sich schwierig in Alkohol. Er wurde aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisiert und erschien dann als kleine, farblose Nädelchen, die bei 216° schmolzen. Der Körper ist in Chloroform, heissem Benzol und Toluol leicht löslich, in Wasser, Äther und Ligroin unlöslich. Dieser Teil des Reduktionsproduktes zeigt, wie das Tetrahydroprodukt, einen ausgeprägt basischen Charakter, indem

er sich durch Verreiben mit kalter, sehr verdünnter Salzsäure sofort löst.

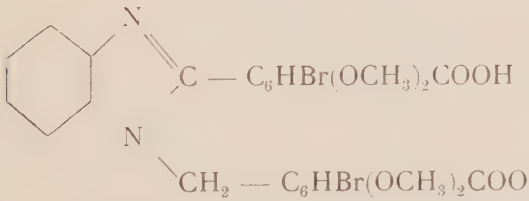
Zur Analyse reichte die erhaltene Menge leider nicht aus, obgleich die Reduktion, trotz der Kostbarkeit des Materials, mit grösseren Mengen ausgeführt wurde. Vielleicht liegt hier ein Dihydroprodukt vor.

Die Absicht, das tetrahydrierte Phenylenphtalamidon zu methylieren und zu acetylieren, wurde leider durch die überaus schlechten Ausbeuten vereitelt, in welchen es erhalten wurde.

Aldehydincarbonsäuren.

Nachdem es gelungen war, die Constitution der tetrahydrierten Phtalamidone aufzuklären, wurde der Wunsch rege, die Reduktion der sogenannten Aldehydincarbonsäuren zu untersuchen, welche Bistrzycki und Cybulski[1] aus o-Toluylendiamin und Brom- oder Nitroopiansäure erhalten hatten. Um aber auch hier die durch die Methylgruppe des Toluylendiamins mögliche Complication (Seite 17) zu vermeiden, wurden zunächst die bisher noch unbekannten Aldehydincarbonsäuren aus dem Phenylendiamin dargestellt.

Phenylenaldehydinbromdimethoxybenzenyl-o-carbonsäure,



Die Einwirkung von Bromopiansäure auf o-Phenylendiamin verläuft nicht wie die der Opiansäure selbst. Während mit letzterer, wie früher beschrieben,

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XXV, 1984.

eine Amidincarbonsäure entsteht, erhält man mit der bromierten Säure eine sogenannte Aldehydincarbonsäure. Es combinieren sich hier beide Moleküle der Säure mit dem Diamin.

Die heissen, ziemlich concentrierten Lösungen von Bromopiansäure (2 Mol.) und o-Phenylendiamin (1 Mol.) in Alkohol (93 Gewichtsprozent) werden mit einander gemischt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Schon dabei scheiden sich bräunlich gefärbte, kleine Krystalle aus, deren Menge sich nach dem Abkühlen und zwei- bis dreistündigem Stehen der Reaktionslösung noch vermehrt. Die Ausscheidung wird befördert, wenn man das Gefäss ab und zu umschüttelt.

Das Produkt wurde durch Umkrystallisation aus Chloroform-Ligroin gereinigt und erschien dann in Form sehr kleiner, farbloser Nadeln, die bei 219° schmolzen.

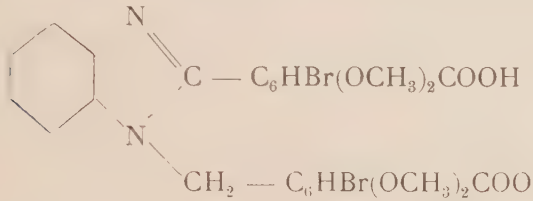
Es wurde für die Analyse bei 120° getrocknet und lieferte dann die folgenden analytischen Daten :

I. 0,1524 g Substanz gaben
0,2681 g Kohlendioxyd und
0,0522 g Wasser.

II. 0,2277 g Substanz gaben
9,8 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und
713 mm Druck.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{26}H_{22}N_2O_8Br_2$:
	I.	II.	
C	47,98	—	48,00 %
H	3,81	—	3,38 %
N	—	4,61	4,31 %.

Die Analysen zeigen, dass der Körper durch Vereinigung von 2 Molekülen Bromopiansäure und 1 Molekül o-Phenylendiamin unter Austritt von 2 Molekülen Wasser entstanden ist. Seine Constitution entspricht sehr wahrscheinlich der Formel :



in Analogie mit dem entsprechenden Toluylenderivat von Bistrzycki und Cybulski (a. a. O.).

Die neue Verbindung ist unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in heissem Alkohol, Benzol, Toluol und Wasser, löst sich dagegen mit ziemlicher Leichtigkeit in Chloroform und ganz leicht in Eisessig.

In concentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelroter Farbe, die beim Erhitzen verschwindet.

Ausbeute : Aus 1 g Phenylendiamin und 5,7 g Bromopiansäure wurde erhalten 5,3 g der neuen Verbindung, d. i. 88 % der theoretisch möglichen Menge.

Phenylenaldehydinbromdimethoxybenzenyl-o-carbonsaures Baryum,

$C_{26}H_{20}N_2O_8Br_2Ba$.

Das Baryumsalz wurde dargestellt durch Lösen der Säure in Baryumhydroxydlösung, Fällen des

überschüssigen Baryumhydrats mit Kohlendioxyd und Eindampfen des Filtrats.

0,3172 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben durch Abrauchen mit concentrierter Schwefelsäure 0,0942 g Baryumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{26}H_{20}N_2O_8Br_2Ba$:
17,46 % Ba	17,45 % Ba.

Reduktionsversuch.

Suspendiert man die Phenylenaldehydinbrom-dimethoxybenzenyl-o-carbonsäure in heissem Eisessig und trägt darauf allmählich Zinkstaub in kleinen Portionen ein, so löst sie sich vollständig auf, und die ursprüngliche dunkelbraune Flüssigkeit wird merklich heller. Nach dem Abfiltrieren des zinkhaltigen Rückstandes erhält man durch Zusatz von Wasser zum Filtrate einen weissen Niederschlag. Er ist in heissem 93-prozentigen Alkohol ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Abkühlen als kleine, farblose Nadeln aus. Trotz mehrmaligem Umkrystallisieren gelang es jedoch nicht, den Schmelzpunkt schärfer als zu 256-260° zu erhalten.

Die Substanz ist in Äther und Ligroin unlöslich, in Benzol, Toluol und Chloroform leicht löslich. Sie löst sich ferner in concentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Erwärmen verschwindet, jedoch nicht in Salzsäure und nicht in Kalilauge. Carboxylgruppen können also nicht mehr vorhanden sein.

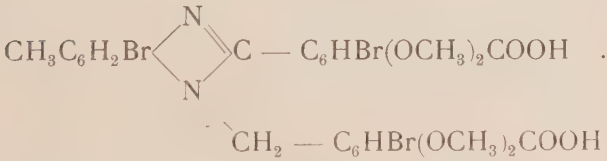
Weitere Constitutionsaufklärungen konnten jedoch nicht geliefert werden.

Die Verbindung wurde mehrfach analysiert; hierbei wurden folgende Resultate erhalten :

% C	% H	% N	% Br
51,22	3,90	5,02	23,54
51,65	3,92		23,29

Die Verbindung enthält also weniger Sauerstoff als die Ausgangsverbindung, erscheint mithin als ein Reduktionsprodukt der letzteren. Es war aber nicht möglich, eine Formel zu finden, die mit diesen Zahlen in Einklang zu bringen wäre. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier ein Gemisch vorliegt, worauf ja auch der unscharfe Schmelzpunkt hindeutet.

Bromtoluylenaldehydinbromdimethoxybenzenyl-o-carbonsäure,



Von der Vermutung geleitet, dass die Aldehydincarbonsäure aus einem bromierten o-Diamin vielleicht ein Reduktionsprodukt liefern würde, dessen

äussere Eigenschaften seine Constitutionsbestimmung erleichtern würden, wurde die Aldehydincarbonsäure aus dem m-Brom-m-p-Toluylendiamin [1] hergestellt.

Durch Vermischung der heissen, concentrierten Lösungen von 10 g (2 Mol.) Bromopiansäure und 3,48 g (1 Mol.) Bromtoluylendiamin in 93-prozentigem Alkohol und Abkühlung des Reaktionsgemisches auf 0° erhält man eine bräunlich gefärbte Verbindung, die sich in kleinen, nadelförmigen Krystallen ausscheidet.

Die Rohausbeute betrug 7,3 g oder circa 57 % der theoretisch berechneten Menge.

Die Substanz löst sich leicht in heissem Alkohol und krystallisiert daraus in ganz kleinen, gelb gefärbten Nädelchen. Sie schmilzt bei 165° und ist in Eisessig, Chloroform und heissem Benzol sehr leicht löslich, in Äther schwer löslich. In Wasser und Ligroin löst sie sich gar nicht, wohl aber in heisser, concentrierter Schwefelsäure und zwar mit roter Farbe, die bei stärkerem Erhitzen verschwindet.

Zur Analyse wurde die Verbindung bei 110° getrocknet.

0,2231 g Substanz gaben
0,3566 g Kohlendioxyd und
0,0709 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{27}H_{23}N_2O_8Br_3$:
C 43,59	43,61 %
H 3,53	3,10 %

[1] Bistrzycki, Ber. d. D. chem. Ges. XXIII, 1045.

Diese Zahlen entsprechen der erwarteten Bromtoluylenaldehydinbromdimethoxybenzenyl-o-carbonsäure.

Löst man diese Säure in heissem Eisessig, setzt allmählich Zinkstaub hinzu, bis die Lösung entfärbt wird, filtriert ab und fügt zum Filtrat Wasser, so scheidet sich ein hellgelb gefärbtes Pulver aus. Es war leider nicht möglich, dieses amorphe, offenbar nicht einheitliche Pulver in krystallinische Form überzuführen, so dass auf seine weitere Untersuchung verzichtet wurde. Festgestellt wurde nur, dass es unlöslich ist sowohl in verdünnter Sodalösung, wie in verdünnter Salzsäure. — Durch concentrierte Schwefelsäure wird es rot gefärbt.

Bromtoluylenaldehydinbromdimethoxybenzenyl-o-carbonsaures Baryum,

$C_{27}H_{21}N_2O_8Br_3Ba$.

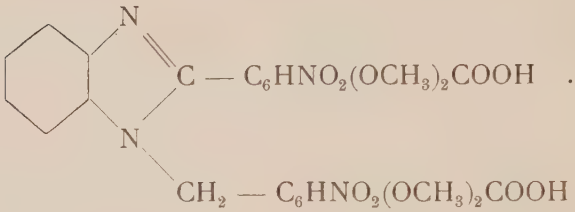
Das Baryumsalz der obigen, nicht reducierten Säure wurde dargestellt wie das eben beschriebene Baryumsalz der Phenylenaldehydinbromdimethoxybenzenyl-o-carbonsäure.

Analyse des bei 120° getrockneten Salzes :

0,4664 g Substanz gaben
0,1220 g Baryumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{27}H_{21}N_2O_8Br_3Ba$:
15,34 % Ba	15,60 % Ba.

Phenylenaldehydinnitrodimethoxybenzenyl-o-carbonsäure,



Wie die Bromopiansäure, so wirkt auch die Nitroopiansäure auf Phenylendiamin unter Bildung einer Aldehydincarbonsäure ein.

1 g Phenylendiamin (1 Mol.) und 4,7 g Nitroopiansäure (2 Mol.) wurden in 93-prozentigem Alkohol gelöst und die siedenden, ziemlich concentrierten Lösungen gemischt.

Nach dem Aufkochen des Gemisches schied sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Nach einigen Stunden war die Ausscheidung eine vollständige. Die Ausbeute betrug 4,5 g oder 92 % der theoretischen.

Die Verbindung lässt sich aus der Lösung in Eisessig durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in mikroskopischen, gelben Nädelchen erhalten. Sie schmelzen bei 214° unter Zersetzung.

Analyse der bei 120° getrockneten Verbindung:

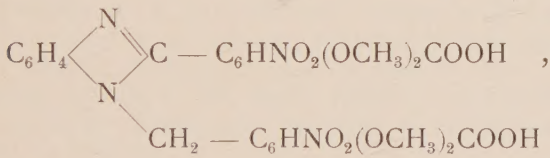
I. 0,1439 g Substanz gaben
0,2810 g Kohlendioxyd und
0,0544 g Wasser.

II. 0,2533 g Substanz gaben
23,8 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und
707 mm Barometerstand.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{26}H_{22}N_4O_{12}$:
	I.	II.	
C	53,25	—	53,61 %
H	4,20	—	3,78 %
N	—	9,96	9,62 %.

Die Ergebnisse der Analyse beweisen, dass die Condensation der Nitroopiansäure mit o-Phenylendiamin in der erwarteten Weise verlaufen ist.

Die Phenylenaldehydinnitrodimethoxybenzenyl-o-carbonsäure,



ist unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löst sich aber leicht in Chloroform und Eisessig.

Die Verbindung färbt sich, mit concentrierter Schwefelsäure übergossen, sofort schwarz.

Es wäre von Interesse gewesen, die bei der Reduktion der Phenylenaldehydinnitrodimethoxybenzenyl-o-carbonsäure entstehenden Körper zu untersuchen. Die Reduktionsversuche führten aber nur zu schmierigen, nicht definierbaren Produkten.

Phenylenaldehydinnitrodimethoxybenzenyl-o-carbonsaures Baryum,

$C_{26}H_{20}N_4O_{12}Ba$.

Das Baryumsalz der oben beschriebenen Nitrosäure wurde wie das der entsprechenden bromierten Säure (Seite 61) dargestellt.

0,4164 g der bei 120° getrockneten Substanz gaben, mit concentrierter Schwefelsäure abgeraucht, 0,1470 g Baryumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{26}H_{20}N_4O_{12}Ba$:
20,76 % Ba	20,48 % Ba.

Lebenslauf.

Geboren am 18. September 1875 als Sohn des Consuls Axel Heiberg zu Christiania, Norwegen, besuchte ich vom Jahre 1881 bis 1890 die dortige Latein- und Realschule von Aars und Voss und verliess dieselbe nach Absolvierung des I. staatlichen Examens.

Im Jahre 1891 trat ich in die « tekniske Skole » zu Christiania ein und bestand 1895 an ihrer chemischen Abteilung das Ingenieur-Examen.

Von Michaelis 1895 an studierte ich an der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin, bis ich im Oktober 1896 Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki nach Freiburg in der Schweiz folgte. Dort setzte ich meine Studien noch drei Semester lang fort.

Ich besuchte Vorlesungen und Übungen bei den Herren Professoren Rüdorff, H. W. Vogel, Jurisch, von Knorre und Slaby, in Berlin ; Baumhauer, Bistrzycki, de Girard und von Kowalski, in Freiburg.

Es gereicht mir zur Freude, allen meinen hochverehrten Lehrern meinen herzlichen Dank auszusprechen.